

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-241275

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 C 1/79				
B 0 5 D 7/00	F	8720-4D		
B 2 9 C 47/10		7717-4F		
G 0 3 C 1/74				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-43588

(22)出願日 平成4年(1992)2月28日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 上原 廣

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 写真用支持体の製造方法

(57)【要約】

【目的】押出機のスクリーンの焼きこげ状ゲルや樹脂の酸化劣化によるゲル発生が非常に少ない写真用支持体を提供する。

【構成】シート状基体の両面にそれぞれ、ポリオレフィン樹脂を主成分とする樹脂被覆層を形成する溶融押出塗工において、押出機の入り口に真空ホッパーを使用することにより、ゲル発生を防止する。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状基体の両面のそれぞれに、ポリオレフィン樹脂を主成分とする樹脂被覆層を形成する溶融押出塗工に於いて、押出機の入り口に真空ホッパーを使用することを特徴とする写真用支持体の製造方法。

【請求項2】 真空ホッパーの真空度が70mmHg以下であることを特徴とする請求項1記載の写真用支持体の製造方法。

【請求項3】 樹脂被覆層の酸化防止剤濃度が200ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の写真用支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、写真印画紙用樹脂被覆紙である写真用支持体の製造方法に関するものであり、更に詳しくは押出機のスクリュウの焼けこげ状ゲル及び樹脂の酸化劣化によるゲルの発生（以下ゲルと称する）を防止するための製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】写真印画紙はバライタ紙を支持体として、その上にハロゲン化銀写真乳剤層を塗布した印画紙から、最近では紙の両面にポリオレフィン樹脂を被覆した耐水性支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層を塗布した印画紙が使われるようになってきた。このような耐水性支持体を製造するには、紙に溶融したポリオレフィン樹脂をダイスを用いて押し出被覆することが一般的であり、溶融する温度はポリオレフィン樹脂の融点よりもかなり高い250℃以上の温度で行う必要がある。

【0003】この250℃以上の温度は加工適性面からは適度な温度であるが、樹脂投入時には樹脂と共に空気が押出機中に入り込み、空気中の酸素の存在により酸素と溶融ポリオレフィン樹脂とが反応を起こし、いわゆる焼けこげ状の物質を生成し、フィルムとなって押し出された時にゲル状の欠点となって現れることがある。このようなゲルは、樹脂被覆紙表面の突起となり外観を損ない機能的にも色々と障害となる。特に写真用支持体の場合においてはゲルの存在そのものが写真画像としての品質を低下するばかりでなく、ゲル部分ではその上に塗布された写真乳剤層が乱れ易いため、正常な写真画像を形成できず、写真印画紙としての商品価値を失ってしまうことが多い。

【0004】この様なゲルの発生を防止する方法として、押出コーティング温度を下げて操作する方法や、酸化防止剤を増量して加工する方法もあるが、その場合ポリオレフィン樹脂と紙との接着性が低下するため、加工速度が制限される。また接着性を維持するため原紙面へのアンカーコートや原紙表面処理としてのコロナ処理設備の増強も考えられるがランニングコストの増加及び生産性の低下をまねく。更に樹脂中に酸化防止剤を増量してゲルの発生を防止することは接着性の低下ばかりでは

なく、写真乳剤へのカブリやスポットの悪影響のため、製造が困難となる場合が多かった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の課題を解決すべくなされたものであり、ポリオレフィン樹脂を押出塗工する方法において、写真印画紙用樹脂被覆紙を製造するにあたり、生産性の低下がなく、樹脂被覆層のゲル発生を防止し、且つ写真印画紙としての性質を損なうことのない写真用支持体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために本発明者は鋭意検討した結果、次のような方法を見だし本発明に至った。即ち、本発明はポリオレフィン樹脂を投入する押出機の入り口に真空ホッパーを設置して、真空状態でポリオレフィン樹脂を投入することにより押出機スクリュウへの空気の混入を防止する。この方法により空気中の酸素と投入されたポリオレフィン樹脂とが溶融状態で熱化学反応して生成するゲルの発生を防止することにある。

【0007】更に詳細には、本発明の一実施例を図によって説明すると、押出機入り口の真空ホッパーは図1の様な2段又は3段式ホッパー等により構成され樹脂を押出機3に供給する際、上段のホッパー1に樹脂を供給してから、入り口と出口（下段ホッパーとの境界）の仕切弁5、6を閉にし、真空ポンプ7で減圧し規定の真空度に達してから仕切弁6を開いて下段のホッパー2に樹脂を供給する。真空ホッパーは規定の真空度を保つための強度及び押出機入り口において樹脂の重量変化による圧力変動のない安息角と容量があればよい。押出機については一般的なものでよいが、入り口と真空ホッパー間及びスクリュウの駆動側の気密性を保つための構造であればよい。また押出機ダイスについては、Tダイであればマニホールドダイス、コートハンガーダイス、フィッシュテールダイス等シート状に押し出すことができればよい。

【0008】この方法によって押出機入り口の真空度を常に70mmHg以下にして押出機のスクリュウに混入する酸素を防止する。これにより押出機内の溶融した樹脂と酸素の接触を遮断して溶融樹脂の熱酸化劣化を防止しゲルの発生を抑えることができる。又この方法により従来から実施されている樹脂中への酸化防止剤の添加も減量ができる。酸化防止剤の添加はポリオレフィン樹脂と紙との接着性を低下させるばかりでなく写真乳剤層に悪影響を与えるため可能なかぎり少なくする必要がある。

【0009】本発明における写真用支持体の製造方法として上記方法により真空ホッパーを使用し、その真空度を70mmHg以下、好ましくは50mmHg以下にすることにより樹脂層中の酸化防止剤の添加濃度を200

ppm以下にしても、ゲルの発生しない、しかも酸化防止剤の添加濃度の減少分だけ接着性の良好な、写真適性の良いポリオレフィン樹脂被覆紙が得られることを発明した。

【0010】本発明に用いられるシート状基体としては、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ、広葉樹針葉樹混合パルプ等の、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプ等通常使用されているパルプから成る原紙を使用できる。又必要によっては合成繊維からなる合成紙又はそれらの混抄紙を使用できる。これらの原紙は、通常

の紙用各種添加剤、例えば乾燥紙力増強剤（カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、アニオン性ポリアクリルアミド等）、サイズ剤（脂肪酸塩、ロジン、カチオン化サイズ剤）、湿潤紙力増強剤（メラミン樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂など）などの1種以上を含んでいてもよい。また原紙は水溶性高分子添加剤、サイズ剤、無機電解質、などの1種以上を含む処理液でタブサイズ、又はサイズプレスされたものであってもよい。

【0011】本発明に用いられるポリオレフィン樹脂はエチレン、 α -オレフィン類、例えばプロピレンなどの単独重合体、前記オレフィンの少なくとも2種の共重合体、及び、これら各種重合体の少なくとも2種の混合物などから選ぶことができる。特に好ましいポリオレフィン樹脂は低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖型低密度ポリエチレンおよび、これらの混合物である。ポリオレフィン樹脂層には二酸化チタン又は二酸化チタンと他の白色顔料もしくは充填剤を混合してもよい。必要によっては有色顔料、染料蛍光増白剤又は他の公知の添加剤の少量は含有されていてもよい。この支持紙は、60～300g/m²（特に70～200g/m²）の単位面積当りの重量を有することができる。

【0012】本発明に於ける写真用支持体は、通常走行するシート状基体（紙または合成紙等）上に加熱溶融したポリオレフィン樹脂をスリットダイからフィルム状に溶融押出し、冷却ロールとプレスロール間で冷却接着して製造される。通常溶融押出し温度は250℃ないし350℃であることが好ましく、又ポリオレフィン樹脂をシート状基体上にコーティングする前にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。ポリオレフィン樹脂層の厚さとして特に制限はないが、5

性高分子物質を用いることができる。また上記のハロゲン化銀乳剤層には増感色素、化学増感剤、カブリ防止剤、硬膜剤、塗布助剤、汚染防止剤、現像促進剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、鮮鋭度向上剤、帯電防止剤などの各種添加剤を含有せしめることができる。また発明の写真用支持体の裏面に目的に応じた裏塗層を設けてもよく、また表面にも目的に応じた下引層を設けても良い。

【0014】

【実施例】以下に本発明を実施例にて詳細に説明する。

10 実施例 1

広葉樹材晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹材晒サルファイトパルプ（NBSP）の2：1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを作成した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマー（DHC社製、アコーベル24）を対パルプに0.5重量%、強度剤としてポリアクリルアミド（星光化学社製 スターガムA-15）を対パルプに1.0重量%、カチオン化澱粉（王子ナショナル社製 ケイトーF）を対パルプに2.0重量%、ポリアミドエビクロロヒドリン（DHC社製 エビノックスP-1301）を対パルプに0.5重量%添加し、水で希釈後1%スラリーとした。これらのスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m²になるように抄造した。

【0015】こうして抄造したシート基体に密度0.918g/m³の低密度ポリエチレン40重量部と密度0.962g/m³高密度ポリエチレン20重量部と低密度ポリエチレンに30重量%の二酸化チタンを練り込んだマスターバッチ40重量部からなる樹脂組成物にフェノール系酸化防止剤（ペンタエリスリチルテトラキス等）を100ppm添加して、押出機の入口に図1に示される真空ホッパーを設置して真空度50mmHgの押出機を用いて、320℃で溶融し塗布巾を1500mmとし厚さ30ミクロンになるように150m/minのスピードで押出コーティングした。またもう一方の面には密度0.962g/m³の高密度ポリエチレン50重量部と密度0.918g/m³の低密度ポリエチレン50重量部よりなる樹脂組成物を同様な方法で押出コーティングして写真印画紙用支持体を得た。

【0016】この支持体の二酸化チタンを含有する層の面にコロナ処理を施した後、カラー印画紙用乳剤を塗布し、乾燥しカラー印画紙を作成した。このカラー印画紙を露光後現像処理して写真性を観察した。評価については、ゲルの評価は樹脂温度320℃、1時間当たり400Kgとなる条件下で押出コーティングを実施して3000m毎に0.2mm以上のゲル数をレーザー検査器により計数し、ゲル数が10個/3000m以上となる加工時間で評価した。また接着性はポリオレフィン樹脂層を被覆した後に剥離して、紙の表面の毛羽立ち状態を観察した。写真性はカブリとボチの発生を観察した。接着性については○、△、×で評価した。写真性について

は、カブリ、スポットの影響のないものを○とし、やや影響のあるものを△とし、影響のあるものを×とした。これらの結果を表1に示す。

【0017】実施例 2

実施例1における真空ホッパーの真空度を変化させて同様に加工を実施した。その結果を表1に示す。

実施例 3

実施例1における樹脂被覆層の酸化防止剤の濃度をマス*

*ターバッチに添加する量を変化させて同様の加工を実施して評価をおこなった。その結果を表1に示す。

比較例

実施1における真空をなくし大気圧にもどし酸化防止剤の濃度を変えて同様の加工を行い評価した。結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

	実施条件			評価結果		
	真空ホッパー (有無)	真空度 (mmHg)	酸防剤 濃度 ppm	ゲル発生の 時間 (hr)	接着性	写真性
実施例1	有	50	100	120	○	○
実施例2	有	70	100	120	○	○
	有	100	100	72	○	○
実施例3	有	50	200	120	○	○
	有	50	500	—	△	△
	有	50	1000	—	×	×
比較例	無	—	100	24	○	○
	無	—	200	48	○	○
	無	—	500	—	×	△
	無	—	1000	—	×	×

【0019】

【発明の効果】実施例から明らかなように、本発明の真空ホッパーを使用することにより、従来の方法よりもはるかに、押出機のスクリューの焼きこげ状ゲルおよび樹脂酸化劣化によるゲル発生の防止に非常に有効であることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図1】押出機入り口に真空ホッパーが設置され、溶融押出し樹脂被覆している本発明の写真用支持体の製造の※

※概略図である。

【符号の説明】

- 1 真空ホッパー（上段）
- 2 真空ホッパー（下段）
- 3 押出機
- 4 ダイス
- 5 仕切弁
- 6 仕切弁
- 7 真空ポンプ

【図1】

